

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/018496 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C03C 3/076,  
3/095, 12/00, 4/00, 3/11, 3/062

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FECHNER, Jörg, Hin-  
rich [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE).  
ZIMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09220

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. August 2002 (17.08.2002)

(74) Anwalt: WEITZEL & PARTNER; Friedenstrasse 10,  
89522 Heidenheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 41 116.2 22. August 2001 (22.08.2001) DE  
101 56 577.1 20. November 2001 (20.11.2001) DE  
102 13 630.0 27. März 2002 (27.03.2002) DE  
102 13 632.7 27. März 2002 (27.03.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von*  
*AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG,*  
*ZA, ZM*): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse  
10, 55122 Mainz (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,*  
*GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,*  
*KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW,*  
*MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG,*  
*VN, ZA, ZM, ZW*): CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as  
SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergerstrasse 10, 55122  
Mainz (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (*nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,*  
*GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,*  
*LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,*  
*SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW*): CARL-ZEISS-  
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/018496 A1

(54) Title: ANTIMICROBIAL, ANTI-INFLAMMATORY, WOUND-HEALING GLASS POWDER AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLES, ENTZÜNDUNGSHEMMENDES, WUNDHEILENDES GLASPULVER UND DES-  
SEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an anti-inflammatory, wound-healing glass powder, whereby the glass of the glass powder  
comprises the following components: 20-80 wt. % SiO<sub>2</sub>, 0-40 wt. % Na<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % K<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % Li<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % CaO,  
0-40 wt. % MgO, 0-40 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-1 wt. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-40 wt. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-10 wt. % ZnO.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver, wobei das Glas  
des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfasst: 20-80 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 0-40 Gew.-% Na<sub>2</sub>O, 0-40 Gew.-% K<sub>2</sub>O, 0-40 Gew.-%  
Li<sub>2</sub>O, 0-40 Gew.-% CaO, 0-40 Gew.-% MgO, 0-40 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-1 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-40 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 Gew.-% ZnO.

Antimikrobielles, entzündungshemmendes, wundheilendes Glaspulver  
und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles, entzündungshemmendes, wundheilendes Glaspulver.

Entzündungshemmende wundheilende Gläser sind aus nachfolgenden Schriften bekannt geworden:

US 5,834,008

WO 0015167

WO 0066086

Die entzündungshemmenden und wundheilenden Gläser oder Glaspulver aus derartigen Gläsern umfassen gemäß dem Stand der Technik sämtlich bioaktive Gläser.

Bei den aus den obengenannten Schriften bekannten bioaktiven Gläsern mit entzündungshemmender Wirkung weist das bioaktive Glas einen signifikanten Phosphoranteil > 1 Gew.% auf.

Die wesentlichen Eigenschaften von bioaktivem Glas sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A 5,074,916 beschrieben. Danach unterscheidet sich bioaktives Glas von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silicat-Gläsern dadurch, daß es lebendes Gewebe bindet.

Bioaktives Glas bezeichnet ein Glas, das eine feste Bindung mit Körpergewebe eingeht, wobei eine Hydroxyl-Apatitschicht ausgebildet wird.

Nachteilig an den bioaktiven Gläsern ist der hohe Phosphoranteil, der beim Erschmelzen der Gläser zu Fertigungsproblemen führt.

Des weiteren sind die bioaktiven Gläser aufgrund ihrer niedrigen hydrolytischen Beständigkeit nur sehr beschränkt für eine Mahlung in wäßrigen Medien geeignet.

Die Aufgabe der Erfindung ist somit, ein entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver bereitzustellen, das gegenüber den bioaktiven Gläsern oder Glaspulvern aus derartigen Gläsern einfacher herzustellen, toxikologisch unbedenklich sowie umweltfreundlich ist.

Unter einem Glaspulver wird ein Pulver umfassend eine Vielzahl von Glaspartikeln beliebiger Form, worunter auch Glasfasern fallen verstanden, beispielsweise eine Glaskugel mit Partikelgröße  $< 1\text{mm}$  bevorzugt  $< 500\mu\text{m}$  oder eine Glasfaser mit einem Durchmesser von  $< 1\text{mm}$  bevorzugt  $< 500\mu\text{m}$ .

Des weiteren sollen die Glaspulver Glaszusammensetzung umfassen, die gegenüber Hautreizungen, Hautirritationen, akuten sowie chronischen Wunden bzw. Entzündungen eine hautberuhigende, entzündungshemmende und wundheilende Wirkung zeigen, im Kontakt mit dem Menschen jedoch toxikologisch unbedenklich und insbesondere auch zum Verzehr geeignet sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver gemäß einem der Ansprüche 1, 4 oder 7 gelöst. Bevorzugt kann das Glas des Glaspulvers 20 – 80 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{CaO}$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 – 1 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0 – 40 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  umfasst. Bevorzugt kann das Glas auch 0 – 30 Gew.-%  $\text{XF}_y$ , wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann und  $y = 1$  oder  $y = 2$  ist, enthalten, und/oder 0 – 10 Gew.-%  $\text{XJ}_y$ , wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann und  $y = 1$  oder  $y = 2$  ist. Bevorzugt beträgt die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$  15 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt beträgt die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$  5 bis 50 Gew.-%. Alternativ hierzu kann die Summe  $+ \text{CaO} + \text{MgO}$  5 bis 50 Gew.-% betragen.

Das erfindungsgemäße Glaspulver kann in großtechnischen Maßstab mit Standardverfahren hergestellt werden, da die Glaszusammensetzung im großtechnischen Maßstab erschmolzen werden kann.

Die Glaspulver gemäß der Erfindung können Produkten zugesetzt werden. Aufgrund ihrer hydrolytischen Beständigkeit können die Glaszusammensetzungen auch in wäßrigen Mahlmedien zu Glaspulvern gemahlen werden.

Zusätzlich zur entzündungshemmenden Wirkung weisen die Glaspulver auch noch antimikrobielle Eigenschaften auf.

Die Gläser, die zu Glaspulvern gemahlen werden, können sehr rein hergestellt werden. Die Glaspulver sind dann toxikologisch unbedenklich sowie zum Verzehr geeignet. Die Belastung durch Schwermetalle ist gering. So beträgt die Maximalkonzentration im Bereich kosmetischer Produkte vorzugsweise für Pb < 20 ppm, Cd < 5 ppm, As < 5 ppm, Sb < 10 ppm, Hg < 1 ppm, Ni < 10 ppm.

Durch die zusätzliche antimikrobielle Wirkung kann eine Konservierung von Produkten selbst erzielt oder eine antimikrobielle Wirkung nach außen erreicht werden. Anwendungsbereiche hierfür sind zum Beispiel kosmetische Produkte, Deoprodukte, Lebensmittel, Farben, Lacke, Putze, Papierhygieneprodukte, Medizinprodukte und Reiniger.

Für bestimmte Anwendungsfelder sind bewußt zugesetzte Mengen an Schwermetallen wie zum Beispiel Ag, Cu, Zn zur Erzielung eines synergistisch verstärkten antimikrobiellen und entzündungshemmenden Effektes vorteilhaft.

Im kosmetischen Bereich spielen Hautirritationen eine wesentliche Rolle. Daher ist es vorteilhaft, wenn das entzündungshemmende und wundheilende Glaspulver besonders hautfreundlich ist.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Glaspulvers ist dass es ein Glas umfasst, das aufgrund des Schmelz- und Heißformgebungsverhaltens geeignet ist, um in entsprechenden großtechnischen Anlagen hergestellt zu werden.

Da die Prozeßtemperaturen bzw. die Viskosität des Glases niedrig ist, können kostengünstige Werkstoffe bei Schmelze und Heißformgebung eingesetzt werden.

Neben der Herstellung über ein Schmelzverfahren sind auch alternative Herstellungsverfahren über die Sol-Gel- oder Reaktionssinter-Route denkbar.

Überraschenderweise ergibt sich bei den erfindungsgemäßen Glaspulvern umfassend die angegebenen Glaszusammensetzung eine entzündungshemmende und wundheilende Wirkung die extrem stark sein kann. Je geringer die mittlere Partikelgröße des Glaspulvers, desto höher ist die entzündungshemmende und wundheilende Wirkung wegen der Erhöhung der reaktiven Oberfläche des Glases.

Überraschenderweise wird diese entzündungshemmende und wundheilende Eigenschaft auch bei Glaspulvern umfassend Gläser gefunden, die als Halbzeug eine relativ hohe hydrolytische Beständigkeit besitzen. Mit geringer Partikelgröße und mit einer großen Oberfläche zeigt sich jedoch eine drastische Reaktivitätserhöhung, woraus durch den nachfolgend beschriebenen Ionenaustausch entzündungshemmende und wundheilende Wirkung auftritt.

Bei den erfindungsgemäßen Glaspulvern werden durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases Alkalien des Glases durch  $H^+$ -Ionen des wäßrigen Mediums ausgetauscht. Die entzündungshemmende und wundheilende Wirkung beruht unter anderem auf einer Freisetzung von Ionen sowie auf Oberflächeneffekten der Partikel wie z. B. der Oberflächenladung sowie der antimikrobiellen Wirkung der Glaspulver auf Keime.

Glaspulver mit ionenaustauschbaren Gläsern gemäß der Erfindung wirken in wäßrigen Medien entzündungshemmend und wundheilend durch Ionenaustausch zwischen einem Metallion, wie beispielsweise einem Alkali- oder Erdalkalimetallion und den  $H^+$ -Ionen der wäßrigen Lösung sowie durch ionenbedingte Beeinträchtigung des Zellwachstums (osmotischer Druck, Beeinflussung von Stoffwechselvorgängen der Zellen). Die gemahlene Glaspulver mit Teilchen geringer Partikelgröße und großer Oberfläche zeigen eine drastische Reaktivitätserhöhung, woraus, durch den schon beschriebenen Ionenaustausch, eine starke entzündungshemmende und wundheilende Wirkung resultiert. Grund hierfür ist der Austausch von Ionen, die eine entzündungshemmende Wirkung besitzen können, bspw. von Kalium. Die entzündungshemmende Wirkung der Glaspulver ist für den Fachmann überraschend, da die Glaszusammensetzungen im ungemahlenden Zustand weitgehend inert sind. Durch das Aufmahlen einer derartigen weitgehend inerten Zusammensetzung kann man erreichen, dass im aufgemahlenden Glaspulver Ionen wie bspw. K freigesetzt werden, die eine entzündungshemmende Wirkung auf die Epidermis haben. Derartige entzündungshemmenden Eigenschaften hat man im Stand der Technik stets Pulvern aus reaktiven Gläsern mit einem Phosphoranteil größer 1 Gew-% zugeschrieben, da man für die bioaktive und entzündshemmende Wirkung stets die Ausbildung von Hydroxyl-Apatit-Schichten als notwendig angesehen hat.

Mit Hilfe von Mahlprozessen können die Glaszusammensetzungen zu Glaspulver mit Partikelgrößen  $< 100 \mu m$  gemahlen werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen  $< 50 \mu m$  bzw.  $20 \mu m$  erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen  $< 10 \mu m$  sowie kleiner  $5 \mu m$ . Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen  $< 2 \mu m$  herausgestellt.

Der Mahlprozeß kann sowohl trocken als auch mit wäßrigen und nichtwäßrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von bis zu 13 erreicht.

Mischungen von Glaspulvern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen können zur Einstellung spezieller Eigenschaften der einzelnen Glaspulver synergistisch kombiniert werden. So ist es beispielsweise möglich, die entzündungshemmende und wundheilende Wirkung des Glaspulvers durch die Partikelgröße zu steuern.

Das Glas des Glaspulvers enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 80 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so daß das Mahlen in wäßrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist.

$\text{Na}_2\text{O}$  wird als Flußmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine entzündungshemmende und wundheilende Wirkung zu erzielen. Bei höheren  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere in Verbindung einer Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils, zu beobachten.

Alkali- und Erdalkalioxide können insbesondere hinzugesetzt werden, um den Ionenaustausch zu erhöhen und so die entzündungshemmende und wundheilende Wirkung zu verstärken.

Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden.

$\text{B}_2\text{O}_3$  wirkt als Netzwerkbildner und kann auch der Steuerung der entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung dienen.

$\text{ZnO}$  ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den entzündungshemmenden und wundheilenden Effekt unterstützen. Bei geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten erhöht es die Kristallisations-stabilität. Zur Erzielung einer entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung können bis zu 8 Gew.-%  $\text{ZnO}$  enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält  $< 4$  Gew.-%  $\text{ZnO}$  oder  $< 2$  Gew.-%. Ausführungen mit  $< 1$  Gew.-% oder 0,5 Gew.-% bzw.  $< 0,1$  Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Um die entzündungshemmende und wundheilende Wirkung des Grundglases zu verstärken können  $\text{AgO}$ ,  $\text{CuO}$  als wirkende Zusätze zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Glas ruft keine hautimitierenden Wirkungen hervor.

Durch eine Kombination der pH-Wirkung und der Ag, Cu oder Zn-Abgabe kann eine erheblichen Steigerung der entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung sowie der zusätzlichen antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu, Zn-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.



Zur Erzielung von Farbwirkungen können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

Glaspulver mit innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegenden Gläser erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten, Anti-Transpiranten sowie in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden.

Eine Eigenschaft des Glaspulvers, ist die überraschenderweise nachgewiesene Hautverträglichkeit, die auch bei hohen Konzentrationen mit hohen pH-Werten gegeben ist.

Das Glaspulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Das in dieser Erfindung beschriebene Glas aus dem das erfindungsgemäße Glaspulver durch Mahlen erhalten wird, ist nicht oder schwer wasserlöslich. Das Glaspulver wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, pH-Erhöhung und Metallionen-Freisetzung verbunden ist.

Überraschenderweise zeigen die Glaspulver gemäß der Erfindung einen höheren entzündungshemmenden und wundheilenden Effekt als die Gruppe der bioaktiven Gläser, die im Stand der Technik beschrieben wurden, oder Glaspulvern, die aus derartigen Gläsern hergestellt wurden.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele und Figuren beschrieben werden.

Es zeigen:

Figur 1      die Regeneration der Barrierefunktion der Epidermis nach Vorschädigung.

#### **Ausführungsbeispiele**

Aus den Rohstoffen wurde das Glas in einem Kieselglas-Tiegel erschmolzen, das anschließend zu Ribbons verarbeitet wurde. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  weiterverarbeitet.

In Tabelle 2 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Synthesewerte in Gew.-% auf Oxidbasis.

Tabelle 1:

|                                | V.1  | V.2  | V.3  |
|--------------------------------|------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 45,0 | 58,2 | 35,0 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |      |      |
| CaO                            | 24,5 | 32,6 | 29,5 |
| MgO                            |      |      |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 24,5 |      | 29,5 |
| K <sub>2</sub> O               |      |      |      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 6,0  | 9,2  | 6,0  |

Tabelle 2:

|                                | Ausführungs-<br>beispiel 1 | Ausführungs-<br>beispiel 2 | Ausführungs-<br>beispiel 3 | Ausführungs-<br>beispiel 4 | Ausführungs-<br>beispiel 5 | Ausführungs-<br>beispiel 6 | Ausführungs-<br>beispiel 7 |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 71,2                       | 45,0                       | 72,0                       | 60,0                       | 48,0                       | 45,0                       | 45,0                       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                            |                            |                            |                            |                            |                            | 10,0                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35                       |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |                            |                            |                            |                            |                            | 1,0                        |                            |
| CaO                            | 9,9                        | 24,5                       | 9,6                        | 20,0                       | 20,0                       | 27,5                       | 25,0                       |
| MgO                            | 4,2                        |                            | 4,0                        |                            | 10,0                       |                            |                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1                        |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Li <sub>2</sub> O              |                            |                            |                            |                            | 2,0                        |                            |                            |
| Na <sub>2</sub> O              | 14,2                       | 30,5                       | 14,4                       | 20,0                       | 10,0                       | 27,5                       | 15,0                       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,05                       |                            |                            |                            | 10,0                       |                            | 5,0                        |

In Tabelle 1 sind Vergleichsbeispiele bioaktiver Gläser V1, V2 sowie V3 gezeigt.

Tabelle 2 zeigt Ausführungsbeispiele A1 bis A7.

Besonders einfach herzustellen und großtechnisch verfügbar, da in

großtechnischen Anlagen erschmelzbar sind Gläser, die die nachfolgenden Komponenten umfassen, wobei die Angaben in Gew-% auf Oxidbasis bezogen sind:

SiO<sub>2</sub>: 68 – 75 Gew-%, Na<sub>2</sub>O: 10 – 20 Gew-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-3 Gew-%, CaO: 5-15 Gew-%, MgO: 0-10 Gew-%. Derartige Gläser zeigen nach dem Aufmahlen eine entzündungshemmende und wundheilende Wirkung. Dies ist für den Fachmann überraschend, da Gläser mit einem Phosphoranteil kleiner 1 Gew-% bezogen auf Oxidbasis, beispielsweise Kalk-Natron-Gläser als Glas weitgehend inaktiv sind. Eine entzündungshemmende Wirkung wurde lediglich phosphorhaltigen Gläsern mit einem Phosphoranteil > 1 Gew-% zugeschrieben, da diese Gläser als sehr reaktiv gelten.

Alle Gläser, insbesondere die geeigneten Gläser in oben angegebener Zusammensetzung können Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen aufweisen. Spurenelemente sind beispielsweise im Glas enthaltene Verunreinigungen wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>O; übliche Läutermittel As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die den bioaktiven Gläsern überlegene entzündungshemmende und wundheilende Wirkung zeigen Studien an Mäusen. Es wurden Versuche mit je einer Maus an drei Meßpunkten durchgeführt. Die als Glaspulver untersuchten Wirksubstanzen A.1, V.1, V.2 und V.3 wurden einer Menge von 10 Gew.-% in einer DAC-Basiscreme appliziert. Zum Vergleich mit den mit einer Wirksubstanz versehenen DAC-Creme wurde auch eine DAC-Basiscreme ohne Wirkstoff appliziert.

In Figur 1 ist der zeitliche Verlauf der Reparatur einer oberflächlichen Wunde, d.h. die Regeneration der Barrierefunktion der Epidermis, gemessen über den transepidermalen Wasserverlust, gezeigt. Die oberflächliche Wunde wurde durch eine Vorschädigung mit Tape-Stripping erhalten. Unter Tape-Stripping versteht man die Schädigung der obersten Hautschichten durch das Aufbringen und Abziehen von Klebestreifen.

In Figur 1 ist erkennbar, daß die Regeneration der Barrierefunktion der Haut nach 24 Stunden bei einem Glaspulver mit erfindungsgemäßer Glaszusammensetzung ca. 10 % besser ist als mit dem bioaktiven Glaspulver V.1. Die bioaktiven Glaspulver V.2 und V.3 sowie die DAC-Creme ohne Wirkstoff als Vergleichsproben zeigen eine noch deutlich geringere Regeneration der Barrierefunktion. Die Vergleichsversuche zeigen deutlich die den bioaktiven Glaspulvern überlegene entzündungshemmende, wundheilende Wirkung der erfindungsgemäßen Glaspulver mit den angegebenen Glaszusammensetzung. Des weiteren weisen die Glaspulver gemäß der Erfindung auch eine antimikrobielle Wirkung auf. Diese ist nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für das Ausführungsbeispiel A1 mit einer Korngröße d<sub>50</sub> von 4 µm in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:

|         | E.coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|--------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 290000 | 270000        | 250000    | 300000      | 250000   |
| 2 Tage  | 900    | 1800          | 800       | < 100       | 2000     |
| 7 Tage  | < 100  | 200           | < 100     | 0           | 2000     |
| 14 Tage | 0      | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 21 Tage | 0      | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 28 Tage | 0      | 0             | 0         | 0           | 0        |

Die entzündungshemmend und wundheilend wirkenden Glaspulver können als Nahrungsmittelzusatz, in kosmetischen Produkten und Deoprodukten, insbesondere zur Reduzierung von Hautiritationen, aber nicht beschränkt darauf, in Medizinprodukten, insbesondere Produkten zur Wundversorgung und –behandlung, Kunststoffen und Polymeren, Papierhygiene, in Farben, Lacken sowie in Reinigungsmitteln angewandt werden.

## Patentansprüche

1. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten in Gew.-% auf Oxidbasis umfaßt:  
20 - 80 Gew.-%  $\text{SiO}_2$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{CaO}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{MgO}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0 - 1 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{ZnO}$   
und gegebenenfalls Spurenelementen und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen,  
wobei die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$  15 bis 80 Gew.-% beträgt.
2. Entzündungshemmendes und wundheilend wirkendes Glaspulver, nach Anspruch 1, wobei die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$  5 bis 50 Gew.-% beträgt.
3. Entzündungshemmendes und wundheilend wirkendes Glaspulver, nach Anspruch 1, wobei die Summe  $\text{CaO} + \text{MgO}$  5 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver gemäß Anspruch 1, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten in Gew.-% auf Oxidbasis umfaßt:

68 - 75 Gew.-%  $\text{SiO}_2$

10 - 20 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$

5 - 15 Gew.-%  $\text{CaO}$

0 - 10 Gew.-%  $\text{MgO}$

0 - 3 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

und gegebenenfalls Spurenelementen und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

5. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Glas des Glaspulvers desweiteren 0 - 30 Gew.-%  $\text{XF}_y$ , wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann und  $y=1$  oder  $y=2$ , umfaßt.
6. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Glas des Glaspulvers des weiteren 0 - 10 Gew.-%  $\text{XJ}_y$ , wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann und  $y=1$  oder  $y=2$  umfaßt.
7. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfaßt:

20 - 80 Gew.-%  $\text{SiO}_2$

0 - 30 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$

0 - 30 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$

0 - 30 Gew.-%  $\text{CaO}$

0 - 30 Gew.-%  $\text{MgO}$

0 - 30 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

0 - 1 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$

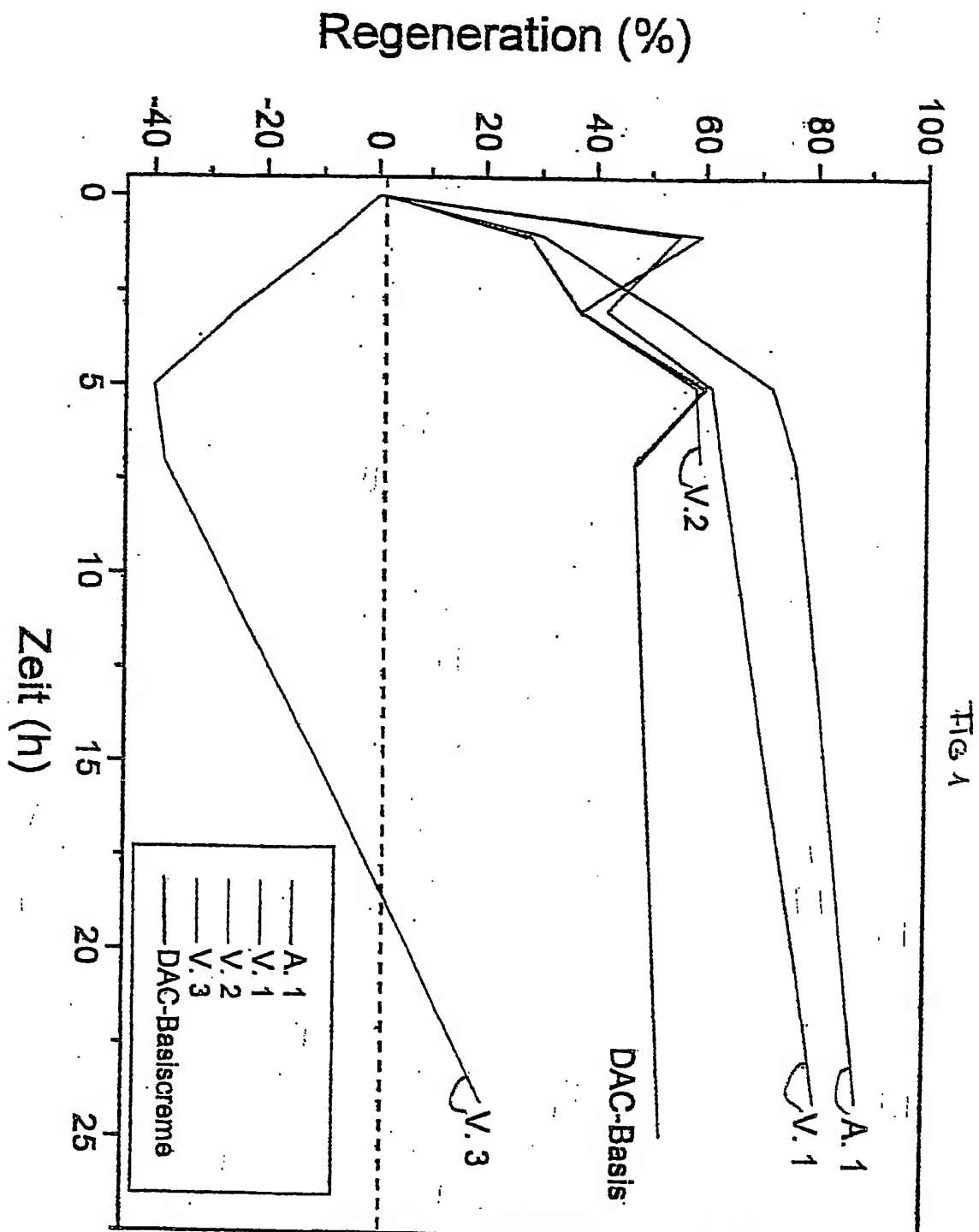
0 - 40 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$

und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

8. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das Glas des Glaspulvers des weiteren Schwermetallionen, ausgewählt aus der Klasse der nachfolgenden Elemente:  
Ag, Cu, Zn  
umfaßt.
9. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas des Glaspulvers frei von Schwermetallen ist, insbesondere kein Ag, Cu, Zn enthält.
10. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel im Mittel  $< 20 \mu\text{m}$  ist.
11. Entzündungshemmendes und wundheilendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Partikel des Glaspulvers im Mittel  $< 10 \mu\text{m}$  ist.
12. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 5 \mu\text{m}$  ist.
13. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers im Mittel  $< 1 \mu\text{m}$  ist.
14. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.



15. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Deodorantprodukten.
16. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
17. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Silicat-Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.
18. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.
19. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.
20. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.
21. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Anti-Transpiranten.
22. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Farben und Lacken.
23. Entzündungshemmend und wundheilend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verwendung in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09220

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/076 C03C3/095 C03C12/00 C03C4/00 C03C3/11  
C03C3/062

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI)<br>21 December 2000 (2000-12-21)<br>claims | 1-23                  |
| X          | JP 07 025635 A (NIPPON GLASS FIBER CO LTD; OTHERS: 01)<br>27 January 1995 (1995-01-27)<br>paragraph '0012! - paragraph '0014!  | 1-23                  |
| X          | EP 0 425 927 A (BAYER AG)<br>8 May 1991 (1991-05-08)<br>claim 1  | 1                     |
| X          | WO 96 21628 A (BRINK MARIA ; KARLSSON KAJ (FI); YLI-URPO ANTTI (FI))<br>18 July 1996 (1996-07-18)<br>claims                    | 1                     |
| -/--       |  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

27 December 2002

Date of mailing of the international search report

08/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09220

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | EP 0 921 105 A (ESMALTES S A)<br>9 June 1999 (1999-06-09)<br>claim 1   | 1-3,5-23              |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 13,<br>30 November 1999 (1999-11-30)<br>& JP 11 228173 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 24 August 1999 (1999-08-24)<br>abstract | 1-23                  |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 015, no. 369 (C-0868),<br>18 September 1991 (1991-09-18)<br>& JP 03 146436 A (U H I SYST KK),<br>21 June 1991 (1991-06-21)<br>abstract     | 5,6                   |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 13,<br>30 November 1999 (1999-11-30)<br>& JP 11 209143 A (ISHIZUKA GLASS CO LTD),<br>3 August 1999 (1999-08-03)<br>abstract      | 8,9                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09220

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 0076486                                | A | 21-12-2000          | AU 5485200 A<br>EP 1196150 A1<br>WO 0076486 A1<br>US 6482444 B1   | 02-01-2001<br>17-04-2002<br>21-12-2000<br>19-11-2002   |
| JP 07025635                               | A | 27-01-1995          | NONE  |  |
| EP 0425927                                | A | 08-05-1991          | DE 3936284 A1<br>DE 59009924 D1<br>EP 0425927 A1<br>ES 2081893 T3   | 02-05-1991<br>11-01-1996<br>08-05-1991<br>16-03-1996   |
| WO 9621628                                | A | 18-07-1996          | FI 950147 A<br>AT 205815 T<br>AU 687658 B2<br>AU 4348596 A<br>CA 2210070 A1<br>CZ 9702101 A3<br>DE 69615337 D1<br>DE 69615337 T2<br>EP 0802890 A1<br>ES 2164230 T3<br>WO 9621628 A1<br>HU 9801232 A2<br>JP 10512227 T<br>PL 321182 A1<br>US 6054400 A | 14-07-1996<br>15-10-2001<br>26-02-1998<br>31-07-1996<br>18-07-1996<br>17-12-1997<br>25-10-2001<br>04-07-2002<br>29-10-1997<br>16-02-2002<br>18-07-1996<br>28-08-1998<br>24-11-1998<br>24-11-1997<br>25-04-2000 |
| EP 0921105                                | A | 09-06-1999          | ES 2142249 A1<br>AT 203981 T<br>DE 69801305 D1<br>DE 69801305 T2<br>DK 921105 T3<br>EP 0921105 A1<br>PL 330034 A1<br>PT 921105 T  | 01-04-2000<br>15-08-2001<br>13-09-2001<br>08-05-2002<br>05-11-2001<br>09-06-1999<br>07-06-1999<br>30-01-2002   |
| JP 11228173                               | A | 24-08-1999          | NONE  |  |
| JP 03146436                               | A | 21-06-1991          | JP 2015755 C<br>JP 7014825 B  | 19-02-1996<br>22-02-1995   |
| JP 11209143                               | A | 03-08-1999          | NONE  |  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09220

|   |  |  |
|---|--|--|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 C03C3/076 C03C3/095 C03C12/00 C03C4/00 C03C3/11<br>C03C3/062  |  |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |  |  |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 C03C A61K   |  |  |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |  |  |
| Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX   |  |  |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |  |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                 | Betr. Anspruch Nr.                                 |
| X   | WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI)<br>21. Dezember 2000 (2000-12-21)<br>Ansprüche | 1-23   |
| X   | JP 07 025635 A (NIPPON GLASS FIBER CO LTD; OTHERS: 01)<br>27. Januar 1995 (1995-01-27)<br>Absatz '0012! - Absatz '0014!            | 1-23   |
| X   | EP 0 425 927 A (BAYER AG)<br>8. Mai 1991 (1991-05-08)<br>Anspruch 1  | 1  |
| X   | WO 96 21628 A (BRINK MARIA ; KARLSSON KAJ (FI); YLI-URPO ANTTI (FI))<br>18. Juli 1996 (1996-07-18)<br>Ansprüche                    | 1  |
| -/-   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |  |
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche   |  | Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 27. Dezember 2002   |  | 08/01/2003   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax. (+31-70) 340-3016   |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Reedijk, A    |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/09220

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 921 105 A (ESMALTES S A)<br>9. Juni 1999 (1999-06-09)<br>Anspruch 1<br>---  | 1-3,5-23           |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 13,<br>30. November 1999 (1999-11-30)<br>& JP 11 228173 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 24. August 1999 (1999-08-24)<br>Zusammenfassung<br>--- | 1-23               |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 015, no. 369 (C-0868),<br>18. September 1991 (1991-09-18)<br>& JP 03 146436 A (U H I SYST KK),<br>21. Juni 1991 (1991-06-21)<br>Zusammenfassung<br>---     | 5,6                |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 13,<br>30. November 1999 (1999-11-30)<br>& JP 11 209143 A (ISHIZUKA GLASS CO LTD),<br>3. August 1999 (1999-08-03)<br>Zusammenfassung<br>-----    | 8,9                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09220

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie   | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 0076486 A                                       | 21-12-2000                    | AU 5485200 A<br>EP 1196150 A1<br>WO 0076486 A1<br>US 6482444 B1   | 02-01-2001<br>17-04-2002<br>21-12-2000<br>19-11-2002   |
| JP 07025635 A                                      | 27-01-1995                    | KEINE   |  |
| EP 0425927 A                                       | 08-05-1991                    | DE 3936284 A1<br>DE 59009924 D1<br>EP 0425927 A1<br>ES 2081893 T3   | 02-05-1991<br>11-01-1996<br>08-05-1991<br>16-03-1996   |
| WO 9621628 A                                       | 18-07-1996                    | FI 950147 A<br>AT 205815 T<br>AU 687658 B2<br>AU 4348596 A<br>CA 2210070 A1<br>CZ 9702101 A3<br>DE 69615337 D1<br>DE 69615337 T2<br>EP 0802890 A1<br>ES 2164230 T3<br>WO 9621628 A1<br>HU 9801232 A2<br>JP 10512227 T<br>PL 321182 A1<br>US 6054400 A | 14-07-1996<br>15-10-2001<br>26-02-1998<br>31-07-1996<br>18-07-1996<br>17-12-1997<br>25-10-2001<br>04-07-2002<br>29-10-1997<br>16-02-2002<br>18-07-1996<br>28-08-1998<br>24-11-1998<br>24-11-1997<br>25-04-2000 |
| EP 0921105 A                                       | 09-06-1999                    | ES 2142249 A1<br>AT 203981 T<br>DE 69801305 D1<br>DE 69801305 T2<br>DK 921105 T3<br>EP 0921105 A1<br>PL 330034 A1<br>PT 921105 T  | 01-04-2000<br>15-08-2001<br>13-09-2001<br>08-05-2002<br>05-11-2001<br>09-06-1999<br>07-06-1999<br>30-01-2002   |
| JP 11228173 A                                      | 24-08-1999                    | KEINE   |  |
| JP 03146436 A                                      | 21-06-1991                    | JP 2015755 C<br>JP 7014825 B  | 19-02-1996<br>22-02-1995   |
| JP 11209143 A                                      | 03-08-1999                    | KEINE   |  |